

54
M75

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УРАЛЬСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКАЯ
АКАДЕМИЯ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Л.С.Молочников
И.Н.Серебrenникова
Л.В.Демидова

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Методические указания к проведению УИРС
для студентов всех специальностей

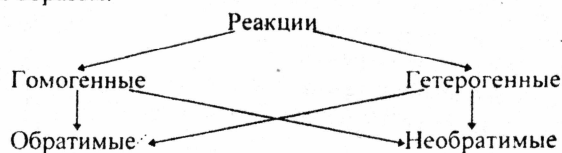
Екатеринбург 1997

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Для полного описания химической реакции необходимо знать закономерности ее протекания во времени, т. е. ее скорость и детальный механизм.

Раздел химии, в котором изучаются закономерности протекания химических процессов во времени, называется химической кинетикой. Совокупность реагирующих веществ и продуктов реакции, находящихся в определенной части пространства, составляют химическую систему. В зависимости от характера распределения вещества системы и протекающие в них реакции делят на гомогенные (однородные) и гетерогенные (неоднородные).

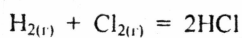
Таким образом, все химические реакции можно систематизировать следующим образом:



Необратимые реакции могут проходить только в одном направлении вне зависимости от внешних условий. К типичным необратимым процессам относят реакции взрывчатого разложения или протекающие с полным расходом одного или всех исходных веществ.

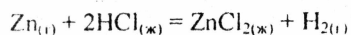
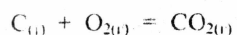
Обратимые реакции могут изменять свое направление в зависимости от внешних условий (температуры, давления, соотношения концентраций). Обратимые реакции не доходят до конца, а только до равновесного состояния.

Гомогенными называются реакции, протекающие в однородной среде без каких-либо границ раздела между реагирующими веществами (газ, раствор). В этом случае молекулы реагирующих веществ находятся в одинаковых условиях, а все вещества идеально перемешаны.



Гетерогенная система неоднородна и состоит из нескольких однородных частей - фаз. Фазы отделены друг от друга поверхностями раздела.

3



Особенность реакций, протекающих в гетерогенных системах, та, что они происходят на границе раздела фаз. Следовательно, гетерогенными называются реакции, протекающие в среде, разделенной на отдельные части физическими границами раздела, на которых и происходит химическое взаимодействие.

Скорость химической реакции оценивают по изменению количества любого из реагирующих веществ или продуктов реакции, происходящему за единицу времени в единице объема (в случае гомогенных реакций) или на единице поверхности (в случае гетерогенных реакций). Тогда уравнение, описывающее среднюю скорость гомогенной реакции, имеет вид

$$V_{гом} = \pm \frac{1}{Z} \frac{\Delta \nu}{\Delta \tau V},$$

где $\Delta \nu$ - изменение числа молей данного вещества за время $\Delta \tau$; V - объем системы; Z - стехиометрический коэффициент данного вещества в уравнении реакции,

а уравнение средней скорости гетерогенной реакции

$$V_{ггг} = \pm \frac{1}{Z} \frac{\Delta \nu}{\Delta \tau S},$$

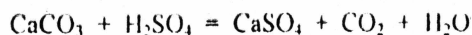
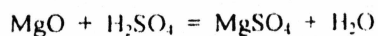
где S - площадь поверхности раздела фаз.

Знаки «-» и «+» необходимы для обеспечения положительного значения скорости и используются соответственно для веществ, вступающих в реакцию или образующихся в результате реакции. Скорость химических превращений зависит от природы реагирующих веществ, их концентраций и внешних условий.

Опыт 1. Зависимость скорости гетерогенной реакции от природы реагирующих веществ и их концентрации

Теоретическая часть

Растворение карбонатов и оксидов металлов в минеральных кислотах протекает как гетерогенная кинетически необратимая реакция:



а ходом этих процессов удобнее следить, определяя изменение концентрации кислоты в жидкой фазе по мере растворения брикета, приготовленного из соответствующего карбоната или оксида. С одной стороны, опытным путем установлено, что скорость этих гетерогенных реакций $V_{\text{гет}}$ пропорциональна первой степени молярной концентрации кислоты в растворе $C_{\text{м.кисл}}$, т.е.

$$V_{\text{гет}} = K_{\text{гет}} C_{\text{м.кисл}} \quad (1)$$

где $K_{\text{гет}}$ - константа скорости исследуемой гетерогенной реакции.

С другой стороны, по определению, скорость гетерогенной реакции выражается уравнением

$$V_{\text{гет}} = \frac{V}{S Z} \frac{\partial C_{\text{м.кисл}}}{\partial \tau} \quad (2)$$

где V - объем раствора кислоты, л; S - площадь поверхности твердого вещества, дм^2 ; Z - стехиометрический коэффициент кислоты в исследуемой реакции.

Приравняв уравнения (1) и (2), разделяя переменные и интегрируя полученное уравнение при постоянных V и S , получим:

$$\lg C_{\text{м.кисл}} = \frac{K_{\text{гет}} S Z}{2,3 V} \tau + \text{const} \quad (3)$$

Из последнего соотношения видно, что график зависимости логарифма концентрации кислоты от времени должен представлять собой прямую линию, рис. 1, по тангенсу угла наклона которой можно найти константу скорости исследуемой гетерогенной реакции:

$$K_{\text{гет}} = \lg \alpha \frac{2,3 V}{S Z} \quad (4)$$

Для расчета величины $\lg \alpha$ на полученной прямой берутся две произвольные точки M_1 и M_2 с координатами τ_1 ; $(\lg C_{\text{м.кисл}})_1$ и τ_2 ; $(\lg C_{\text{м.кисл}})_2$ соответственно; вычисление производят по формуле

$$\lg \alpha = \frac{(\lg C_{\text{М.кисл.1}}) - (\lg C_{\text{М.кисл.2}})}{\tau_2 - \tau_1} \quad (5)$$

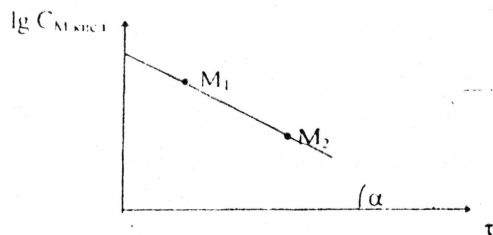


Рис. 1. Зависимость $\lg C_{\text{М.кисл.}}$ от времени для случая растворения карбонатов и их оксидов металлов в минеральных кислотах

Таким образом, для нахождения константы скорости гетерогенной реакции растворения карбонатов и оксидов металлов в минеральных кислотах необходимо знать объем раствора кислоты $V(\text{л})$, величину поверхности растворяемого образца $S(\text{дм}^2)$ и экспериментально проследить за изменением концентрации кислоты во времени.

Экспериментальная часть

Цель работы. Получить представление:

- о гетерогенных системах,
- о скорости гетерогенных реакций,
- о титровании кислот растворами щелочей в присутствии индикатора фенолфталеина.

Ход работы:

1. Подготовка установки к работе.

Собрать установку (рис. 2) для исследования кинетики взаимодействия твердых карбонатов и оксидов металлов с растворами минеральных кислот.

2. Приготовление раствора кислоты с заданной концентрацией из раствора с высокой концентрацией.

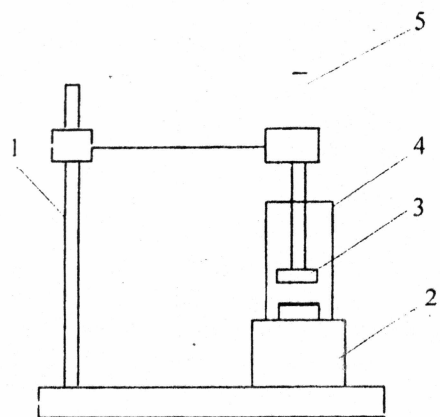


Рис. 2. Установка для исследования кинетики растворения карбонатов и оксидов металлов в минеральных кислотах:
1 - штатив; 2 - магнитная мешалка; 3 - образец карбоната или оксида металла; 4 - стакан с раствором кислоты; 5 - держатель образца

Приготовить 500 мл раствора кислоты (серной, азотной или хлороводородной - в зависимости от указания преподавателя) путем разведения исходного раствора кислоты до заданной концентрации (см. варианты заданий для УИРС). В процессе титрования аликвотной части приготовленной кислоты (5 мл) раствором щелочи определить экспериментально концентрацию полученного раствора.

Расчет концентрации кислоты проводить из соотношения

$$C_{н. \text{кисл}} V_{пр} = C_{н. \text{щел}} V_{щел},$$

где $V_{щел}$ - объем раствора щелочи, израсходованный на нейтрализацию пробы; $V_{пр}$ - объем пробы кислоты; $C_{н. \text{кисл}}$ и $C_{н. \text{щел}}$ - нормальные

концентрации кислоты и щелочи в используемых при титровании растворах.

Для пересчета нормальной концентрации кислоты в молярную воспользуйтесь соотношением

$$C_{\text{М.кисл}} = C_{\text{н.кисл}} / \text{основность}.$$

3. Изучение кинетики взаимодействия твердых карбонатов и оксидов металлов с растворами минеральных кислот.

В химический стакан залить весь объем приготовленного раствора кислоты; с этого момента начать отсчет времени. Пипеткой ($V_{\text{пр}} = 5$ мл) периодически через каждые пять минут производить отбор пробы кислоты. Концентрацию кислоты в рабочем растворе определять путем титрования проб раствором щелочи. Поверхность образца измерить с помощью масштабной линейки до начала опыта. Небольшая величина начальной концентрации кислоты в рабочем растворе позволяет пренебречь изменением поверхности образца в ходе опыта. Опыт проводить до уменьшения концентрации кислоты по сравнению с начальным значением в 3-4 раза. Результаты измерений занести в табл. 1. По табличным данным построить кинетические кривые в координатах «время - логарифм концентрации кислоты» и определить константы скорости реакции ($K_{\text{ГЕТ}}$) графическим методом. Изменением объема кислоты, возникающим за счет отбора проб на титрование, пренебречь!

Таблица 1

Величины, характеризующие кинетику растворения карбонатов или оксидов в минеральных кислотах при температуре °C

τ , мин *	$V_{\text{щел.}}$	Концентрация кислоты, $C_{\text{М.кисл.}}$, моль/л	$\lg C_{\text{М.кисл.}}$
5			
10			
15			
20			
25			
30			

* Время от начала реакции до отбора пробы

Контрольные вопросы.

1. Что называется молярной и нормальной концентрацией? В каких единицах измеряются данные концентрации?
2. Какие реакции называются гетерогенными?
3. Дайте понятие скорости гетерогенной реакции. Как вычислить значение скорости гетерогенной реакции по опытным данным?
4. Как определить концентрацию кислоты в растворе по результату титрования кислоты раствором щелочи с известной концентрацией?

Выводы.

Сопоставить величины констант скорости растворения заданного вещества в растворах одной и той же кислоты различных концентраций.

Сопоставить значения констант скорости растворения заданного вещества в растворах различных кислот одинаковой концентрации.

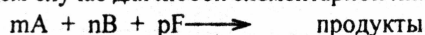
Сопоставить значения констант скорости растворения различных веществ в растворе той или иной кислоты.

Опыт 2.) Зависимость скорости гомогенной реакции от концентрации реагирующих веществ

Теоретическая часть

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химического процесса можно установить с помощью закона действующих масс, который был сформулирован в 1867 г. норвежскими учеными Гильдбергом и Вааге: скорость элементарной химической реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ.

В общем случае для любой элементарной химической реакции



величина ее скорости может быть вычислена по формуле

$$V = K C_A^m C_B^n C_F^p$$

где сумма $(m + n + p)$ не должна превышать трех, так как в элементарной реакции не могут участвовать одновременно более трех частиц; K - коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции (зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации реагирующих веществ).

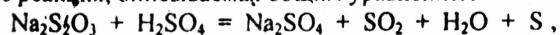
Большинство химических реакций являются сложными и протекают многостадийно. Стехиометрические уравнения этих реакций выражают суммарный результат превращений, а не отдельный акт

Варианты заданий для УИРС

№ варианта	Вещество таблетки			Концентрация кислоты C_m , моль/л		
	CaCO_3 (мрамор)	CaCO_3 (мел)	MgO	H_2SO_4	HNO_3	HCl
1	1			0,20		
2	1			0,25		
3	1			0,30		
4	1				0,20	
5	1				0,25	
6	1				0,30	
7	1					0,20
8	1					0,25
9	1					0,30
10		1		0,20		
11		1		0,25		
12		1		0,30		
13		1			0,20	
14		1			0,25	
15		1			0,30	
16		1				0,20
17		1				0,25
18		1				0,30
19			1	0,20		
20			1	0,25		
21			1	0,30		
22			1		0,20	
23			1		0,25	
24			1		0,30	
25			1			0,20
26			1			0,25
27			1			0,30

взаимодействующих частиц. По стехиометрическим уравнениям таких реакций нельзя записывать выражение закона действующих масс.

Если какой-то процесс протекает многостадийно, то его скорость определяется скоростью самой медленной стадии. Так, исследуемая в опыте реакция, описываемая общим уравнением



протекает в три стадии:

1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4,$
2. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{S},$
3. $\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O},$

из которых реакции первой и третьей стадий протекают практически мгновенно, а реакция второй стадии - медленно. Именно она и определяет скорость суммарного процесса.

Экспериментальная часть

Цель работы. Получить представление:

- о законе действующих масс,
- о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость

химической реакции.

Ход работы.

В три стакана емкостью 100 мл влить (табл. 2) с помощью маркированных мерных цилиндров соответствующие количества 0,1 М раствора тиосульфата натрия и дистиллированной воды. В три пробирки налить по 5 мл отмеренного цилиндром 0,1 М раствора серной кислоты. К раствору, находящемуся в стакане № 1, прилить содержимое одной из пробирок и тотчас заметить время, включив секундомер. Отметить момент появления в стакане слабой опалесценции (секундомер выключить), постепенно усиливающейся до интенсивной муты. Аналогично провести опыты во втором и третьем стаканах, отмечая время протекания реакции. Результаты измерений занести в табл. 2. По табличным данным построить зависимость в координатах «скорость реакции - концентрация тиосульфата натрия». Для удобства рекомендуется откладывать на оси ординат не V, а 100V.

Контрольные вопросы.

1. В каких единицах измеряется концентрация реагирующих веществ? Дайте определение этого способа выражения

концентрации растворов.

2. Изменение концентрации какого вещества осуществляется в данном эксперименте.

3. Какова графическая характеристика этой зависимости (линейная, параболическая, экспоненциальная, гиперболическая)?

4. Должен ли проходить график зависимости через начало координат?

5. В каких единицах измеряется скорость химической реакции по определению и в данном эксперименте?

6. Привести выражение закона действия масс для изученной в эксперименте реакции.

Таблица 2

Величины, характеризующие зависимость скорости реакции от концентрации раствора тиосульфата натрия

№ п/п	В стаканах (мл) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	В пробирке (мл) H_2SO_4	Время реакции τ , с	Скорость $V = 1/\tau$, с^{-1}	100 V
1	5 + 10	5	-	-	-
2	10 + 5	5	-	-	-
3	15 + 0	5	-	-	-

Выводы.

Сделать вывод о соответствии полученных результатов с теорией.

Опыт 3. Зависимость скорости реакции от температуры

Теоретическая часть

Экспериментально найденная зависимость константы скорости химической реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$K = A e^{-E_{\text{акт}}/RT}$$

где A - предэкспоненциальный множитель, зависящий от природы реагирующих веществ и очень слабо зависящий от температуры;

$e = 2,7183...$ - основание натурального логарифма; $E_{\text{акт}}$ - энергия активации, Дж/моль; $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$ - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура, К.

Скорость большинства химических реакций с повышением температуры на каждые десять градусов увеличивается в 2 ... 4 раза (эта зависимость выполняется при небольших интервалах изменения температур). Число, показывающее во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на каждые десять градусов, называется температурным коэффициентом скорости реакции γ . Ориентировочный характер зависимости скорости химической реакции от температуры описывается правилом Вант-Гоффа, которое применимо в узком интервале температур:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где t_1, t_2 - начальная и конечная температуры реакции; V_{t_1}, V_{t_2} - скорость химической реакции при начальной и конечной температурах; γ - температурный коэффициент скорости реакции.

Экспериментальная часть

Цель работы. Получить представление:

- об уравнении Аррениуса и правиле Вант-Гоффа,
- о влиянии температуры на скорость химической реакции.

Рассчитать энергию активации $E_{\text{акт}}$ и средний температурный коэффициент скорости реакции γ .

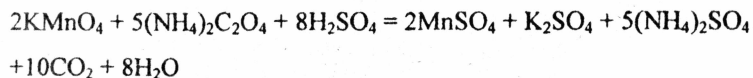
Опыт 3а. Изучение влияния температуры на скорость реакции взаимодействия перманганата калия с оксалатом натрия

Ход работы.

В стакане емкостью 50 мл приготовить 15 мл смеси, состоящей из 3 мл 0,5 н. раствора перманганата калия KMnO_4 и 12 мл 0,5 н. раствора серной кислоты H_2SO_4 . Полученный раствор разлить поровну по 5 мл в три пробирки. В три другие пробирки поместить по 5 мл насыщенного раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. В три стакана с подогретой водой при температурах 40, 50 и 60 °C поместить по две пробирки,

содержащих в первой подкисленный раствор перманганата калия, во второй - раствор оксалата аммония, и выдержать 3-5 мин.

Температуру раствора замерить термометром. В стакане №1 к подкисленному раствору перманганата калия прилить содержимое второй пробирки и тотчас заметить время, включив секундомер. При исчезновении окраски перманганата калия секундомер выключить и результат измерения занести в табл. 3. Аналогично провести опыты во втором и третьем стаканах, фиксируя каждый раз время протекания реакции. Уравнение наблюдаемой в эксперименте реакции имеет вид:



По табличным данным построить кривую в координатах «скорость реакции - температура».

Контрольные вопросы.

1. Как влияет изменение температуры на скорость химической реакции? Приведите математическое выражение этого закона.
2. Какова графическая характеристика данной зависимости (линейная, степенная, экспоненциальная, гиперболическая)?
3. В каких единицах измеряется скорость химической реакции?
4. Должен ли проходить график зависимости через начало координат?

Таблица 3

Величины, характеризующие зависимость скорости химической реакции от температуры

№ п/п	Температура растворов t, °C	Время реакции τ, с	Скорость $V = 1/\tau$, с ⁻¹	100 V
1				
2				
3				

Вывод.

Сделать вывод о согласии полученных результатов с теорией.

Опыт 36. Изучение влияния температуры на скорость реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой

Ход работы.

В три стакана емкостью 100 мл налить соответственно холодную воду, смесь холодной и горячей воды (1:1) и горячую воду. В каждый стакан поместить по две пробирки, содержащие в первой - 5 мл 0,05 М раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и во второй - 5 мл 0,05 М раствора серной кислоты H_2SO_4 . Внимание. По сравнению с опытом 2 в этом опыте оба исходных раствора следует разбавить в два раза. Пробирки, погруженные в стаканы 1, 2 и 3, выдержать 3 - 5 мин. Температуру растворов замерить термометром. В стакане №1 к раствору тиосульфата натрия, находящемуся в одной пробирке прилить содержимое другой пробирки и тотчас заметить время, включив секундомер. Отметить появление в пробирке слабой опалесценции (выключить секундомер), постепенно усиливающейся до интенсивной мути. Аналогично провести опыты во втором и третьем стаканах, отмечая время протекания реакции. Результаты измерений занести в табл. 4. По табличным данным построить кривую в координатах «скорость реакции - температура».

По результатам опытов должны быть рассчитаны энергия активации $E_{\text{акт}}$ и температурный коэффициент скорости реакции γ . Для этого следует воспользоваться приведенными ниже соотношениями.

Таблица 4

Величины, характеризующие зависимость скорости химической реакции от температуры

№ п/п	Температура растворов $t, ^\circ\text{C}$	Время реакции $\tau, \text{с}$	Скорость $V = 1/\tau, \text{с}^{-1}$	100 V
1				
2				
3				

Преобразуя уравнение Аррениуса, получим

$$E_{\text{акт}} = \frac{2,3 R T_1 T_3 \lg (V_{T_3} / V_{T_1})}{T_3 - T_1}$$

где T_1 и T_2 - низшая и высшая из температур (в абсолютной шкале температур, К) проведенного эксперимента; V_{T_1} и V_{T_2} - соответствующие им экспериментально определенные скорости реакции.

Преобразуя и логарифмируя математическое выражение правила Вант-Гоффа, получим уравнение прямой в координатах « $\lg V_i / V_{t_1} - (t - t_1)$ », проходящей через начало координат, если t_1 принять за начало оси абсцисс:

$$\lg \frac{V_i}{V_{t_1}} = \frac{\lg \gamma}{10} (t - t_1),$$

где t_1 - низшая и t - любая другая из температур эксперимента.

Проведя на основании экспериментальных данных построение этой прямой можно рассчитать тангенс угла ее наклона α к оси абсцисс:

$$\lg \alpha = \lg \gamma / 10$$

и определить γ , потенцируя это выражение:

$$\gamma = 10^{10 \lg \alpha}$$

Построение кривых по точкам, полученным с неизбежной при эксперименте погрешностью, следует проводить на основании метода наименьших квадратов. Метод предсказывает, что наиболее точным является построение прямой, которая проходит не через экспериментальные точки, а так, чтобы сумма длин перпендикуляров, опущенных на прямую из точек, лежащих выше нее, равнялась сумме длин перпендикуляров, опущенных на прямую из точек, лежащих ниже нее (рис. 3).

Контрольные вопросы.

1. Как влияет изменение температуры на скорость химической реакции? Приведите математическое выражение этого закона.
2. Какова графическая характеристика данной зависимости (линейная, степенная, экспоненциальная, гиперболическая)?
3. В каких единицах измеряются скорость химической реакции, $E_{\text{акт}}$ и γ ?
4. Должен ли проходить график зависимости скорости реакции от температуры через начало координат?

Вывод.

Сделать вывод о согласии полученных результатов с теорией.

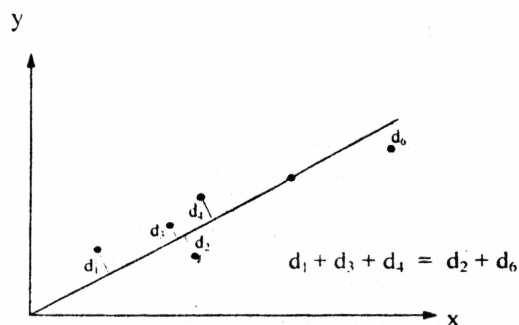
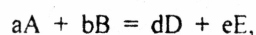


Рис. 3. Построение по экспериментальным точкам прямой по методу наименьших квадратов:
 d_i - расстояние от i -й точки до прямой

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Под химическим равновесием понимают состояние химической системы, в котором скорость образования продуктов реакции равна скорости образования исходных веществ из продуктов. О степени протекания процесса можно судить на основании закона действующих масс, сформулированного в 1864 г. норвежскими учеными К.Гульдбергом и П.Вааге, которому подчиняется система в состоянии равновесия. Согласно этому закону частное от деления произведения равновесных концентраций продуктов реакции на произведение равновесных концентраций исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов является величиной постоянной. Эту величину называют константой равновесия. Рассмотрим реакцию общего вида:



где A, B, D, E - химические вещества, участвующие в реакции; a, b, d, e - их стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Согласно закону действующих масс в условиях равновесия выполняется соотношение:

$$K_p = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

где $[A]$, $[B]$, $[D]$, $[E]$ - равновесные концентрации веществ; K_p - константа равновесия.

Константа равновесия - это количественная характеристика химического равновесия. Она зависит от температуры, природы реагирующих веществ и не зависит от их концентрации.

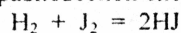
В системе, находящейся в состоянии химического равновесия, прямой и обратный процессы протекают с одинаковыми скоростями. Изменение условий, в которых находится система, может нарушить состояние равновесия. Под смещением (сдвигом) химического равновесия понимают установление нового равновесия при иных равновесных концентрациях веществ. Направление смещения равновесия можно оценить, пользуясь принципом Ле Шателье: если изменить хотя бы одно из внешних условий (концентрацию, температуру или давление), в которых находится равновесная система, то равновесие смещается в направлении реакции, препятствующей вносимому изменению.

Опыт 4. Влияние концентрации реагентов или продуктов реакции на смещение химического равновесия

Теоретическая часть

Если в химическую систему, находящуюся в равновесии, добавить какое-либо вещество (реагент или продукт), реакция сместится таким образом, чтобы равновесие восстановилось в результате поглощения части добавленного вещества. И наоборот, удаление из равновесной системы какого-либо вещества приводит к смещению равновесия в направлении, соответствующем образованию дополнительного количества данного вещества.

Например, если в равновесной системе



увеличить концентрацию водорода, то в выражении для константы равновесия

$$K_p = \frac{[\text{HJ}]^2}{[\text{H}]^2 [\text{J}]^2}$$

знаменатель тоже увеличится, а так как дробь при данной температуре должна быть постоянна, то числитель дроби, содержащий концентрацию конечного продукта, будет тоже расти. Равновесие сместится в сторону образования иодоводорода.

Экспериментальная часть

Цель работы. Получить представление:

- о химическом равновесии,
- о влиянии концентрации реагентов и продуктов реакции на смещение химического равновесия.

Ход работы.

В химический стакан на 50 мл поместить один микрошпатель хлорида железа (III), добавить 10 мл дистиллированной воды и все тщательно размешать. К полученному раствору прибавить 1 - 2 капли концентрированного раствора роданида аммония (NH_4SCN). Окрасившийся раствор разбавить до интенсивного розового цвета и поровну разлить в четыре пробирки.

Уравнение наблюдаемой в эксперименте реакции имеет вид:



Образовавшийся интенсивно-красный раствор - цвет роданида железа (III). Оставив одну из четырех пробирок с раствором для сравнения, в другую добавить несколько кристаллов хлорида железа (III), а в следующую несколько кристаллов роданида калия. Наблюдать изменение окраски растворов, что будет свидетельствовать о смещении равновесия. В последнюю пробирку добавить один микрошпатель кристаллического хлорида калия. По мере растворения хлорида калия окраска раствора постепенно будет меняться, что свидетельствует о смещении равновесия. Занести результаты наблюдений в табл. 5.

Контрольные вопросы.

1. Что понимают под состоянием химического равновесия?
2. Что понимают под смещением химического равновесия?
3. Как записать выражение для константы равновесия K_x в реакции взаимодействия хлорида железа (III) с роданидом аммония?

Таблица 5
Характеристики смещения химического равновесия при
взаимодействии хлорида железа (III) с роданидом аммония

№ п/п	Вводимый реагент	Направление сдвига равновесия
1	FeCl ₃	→
2	KSCN	→
3	KCl	←

Вывод.

Сделать заключение о согласии полученных результатов с принципом Ле Шателье.

Опыт 5. Влияние температуры на смещение химического равновесия

Теоретическая часть

Константа химического равновесия зависит не только от природы реагирующих веществ, их концентрации, но и от температуры. Взаимосвязь K_p с изменением стандартной энергии Гиббса химической реакции описывается уравнением

$$\Delta G = -RT \ln K_p.$$

Если учесть, что

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S,$$

то после приравнивания правых частей уравнений и некоторого преобразования получим

$$\ln K_p = -\Delta H/RT + \Delta S/R.$$

Тогда для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) с повышением температуры $\ln K_p$ будет уменьшаться, константа равновесия тоже. Так как в числителе выражения для K_p согласно закону действующих масс стоят концентрации продуктов реакции, то равновесие будет смещаться в сторону образования исходных веществ (реагентов).

Для эндотермических реакций ($\Delta H > 0$) с повышением температуры $\ln K_p$ будет возрастать, константа равновесия тоже.

Поэтому равновесие будет смещаться в сторону образования продуктов реакции.

Таким образом, можно сделать заключение, что повышение температуры смещает химическое равновесие в сторону эндотермической реакции (при этом не важно, прямая она или обратная).

Экспериментальная часть

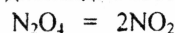
Цель работы. Получить представление:

- о химическом равновесии в системах тетроксид азота - диоксид азота и иод - крахмал;
- о влиянии температуры на смещение химического равновесия.

Опыт 5а. Изучение смещения химического равновесия в системе тетроксид азота - диоксид азота

Ход работы.

Химическое равновесие, устанавливающееся в газовой фазе между тетроксидом азота и диоксидом азота, имеет вид:



Поскольку NO_2 представляет собой темно-коричневый газ, а N_2O_4 бесцветен, то о количестве NO_2 в газовой смеси можно судить, оценивая интенсивность ее коричневой окраски.

Сообщающиеся сосуды заполнены смесью диоксида азота NO_2 и его димером N_2O_4 ; в обоих газ имеет светлую буро-коричневую окраску. Сосуды поместить в стаканы с водой, один из которых заполнен водоснеговой смесью, а другой горячей водой. Через 4 - 5 мин. отметить изменение окраски в сосудах. Дать мотивированный ответ о том, в каком из сосудов происходит процесс термической диссоциации, а в каком - димеризации. Результаты наблюдений занести в табл. 6.

Контрольные вопросы.

1. Как влияет температура на смещение химического равновесия? Привести соответствующее математическое выражение.
2. Как записать выражение для константы равновесия в системе тетроксид азота - диоксид азота?

3. На основании опыта объяснить, как изменяются равновесные концентрации реагентов и продуктов реакции при изменении температуры.

Таблица 6

Характеристики смещения химического равновесия тетроксид азота - диоксид азота

№ п/п	Название процесса	Направление смещения равновесия	Изменение температуры (нагрев или охлаждение)	Тепловой эффект реакции $\Delta H < 0$
1	Термическая диссоциация			
2	Димеризация			

Вывод.

Сделать заключение о влиянии температуры на смещение химического равновесия.

Опыт 56. Изучение смещения химического равновесия в системе водный раствор иода - крахмал

Ход работы.

Крахмал ($C_6H_{10}O_5$) - смесь полисахаридов, встречающихся в растениях, состоит из двух главных фракций: амилозы и амилопектина. Макромолекулы амилозы представляют собой линейные цепи, а макромолекулы амилопектина сильно разветвлены. Для качественного обнаружения крахмала используют иодную реакцию, при которой амилоза, взаимодействуя с иодом, дает интенсивное синее окрашивание. Возникающее соединение образуется путем внедрения молекул иода в скручивающуюся спиралью молекулы амилозы. Соединения подобного типа называются соединениями включения, а силы, действующие на включенную молекулу, не являются валентными. Они относятся к Ван-дер-ваальсовым силам. Их численные значения невелики, однако энергия связи включенной молекулы достаточно значительна.

В пробирку налить 10 мл 1%-ного раствора крахмала и прибавлять по каплям иодную воду до появления явной синей окраски раствора. Окрашенный раствор разделить по трем пробиркам, которые поместить

в три химических стакана: первый, содержащий смесь воды со льдом, второй - воду при комнатной температуре, третий - воду при температуре 80 - 90 °С. Отметить изменение окраски в пробирках, погруженных в охлажденную и нагретую воду по сравнению с окраской раствора в контрольной пробирке. Результаты наблюдений занести в табл.7.

Таблица 7

Характеристики смещения химического равновесия иод - крахмал

№ п/п	Температура раствора t, °С	Окраска раствора	Направление смещения равновесия	Тепловой эффект реакции $\Delta H \sim 0$	Тип реакции (экз- или эндотерми- ческая)
1					
2					
3					

Контрольные вопросы.

1. Что называется соединениями включения?
2. Какая существует качественная реакция на крахмал?
3. Какая из реакций химического равновесия (прямая или обратная) является экзотермической?

Вывод.

Сделать заключение о влиянии температуры на смещение химического равновесия.

СОДЕРЖАНИЕ

Химическая кинетика	3
Опыт 1. Зависимость скорости гетерогенной реакции от природы реагирующих веществ и их концентрации	4
Опыт 2. Зависимость скорости гомогенной реакции от концентрации реагирующих веществ	9
Опыт 3. Зависимость скорости реакции от температуры	12
Опыт 3а. Изучение влияния температуры на скорость реакции взаимодействия перманганата калия с оксалатом натрия	13
Опыт 3б. Изучение влияния температуры на скорость взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой	15
Химическое равновесие	17
Опыт 4. Влияние концентрации реагентов или продуктов реакции на смещение химического равновесия	18
Опыт 5. Влияние температуры на смещение химического равновесия	20
Опыт 5а. Изучение смещений химического равновесия в системе тетроксид диазота - диоксид азота	21
Опыт 5б. Изучение смещения химического равновесия в системе водный раствор иода - крахмал	22